

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-076971

(43)Date of publication of application : 23.03.2001

(51)Int.Cl.

H01G 9/016

(21)Application number : 11-250918

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 03.09.1999

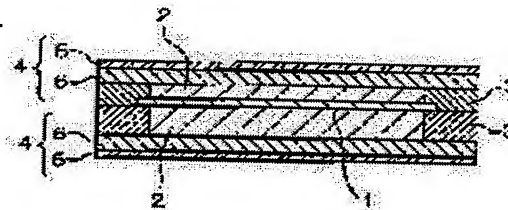
(72)Inventor : NAKAZAWA YUTAKA
SAKATA KOJI
MIMURA KAZUYA
YASUDA HISAFUMI

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double-layer capacitor in which the dry-up and ESR(equivalent serial resistance) of electrolyte is reduced and a method for manufacturing this capacitor.

SOLUTION: This electric double-layer capacitor is constituted as a laminate which is provided with a separator 1, a pair of polarized electrodes 2 arranged via the separator 1 so as to be facing each other, gaskets 3 for holding the separator 1 and the polarized electrodes 2 from the side faces, and a pair of collectors 4 arranged so as to be brought into contact with the exterior surfaces of the polarized electrodes 2. In this case, collectors 4 are provided with copper foils 5 and conductive coatings 6, formed by coating conductive resin liquid on the surfaces of the copper foils 5. In this method for manufacturing the capacitor, the conductive resin liquid is coated on the surfaces of the copper foils 5, and the collectors 4 in which the conductive coatings 6 are formed on the surfaces of the copper foils 5 are manufactured.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-76971

(P2001-76971A)

(43)公開日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 G 9/016

識別記号

F I

H 0 1 G 9/00

テーマコード(参考)

3 0 1 F

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-250918

(22)出願日 平成11年9月3日(1999.9.3)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 中澤 豊

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 坂田 幸治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男 (外3名)

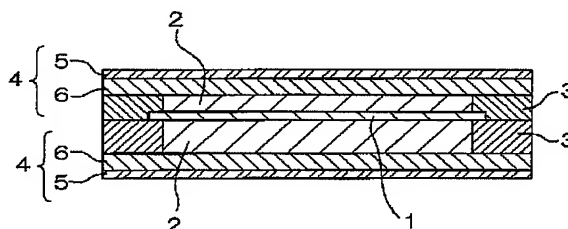
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気二重層コンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 電解液のドライアップおよびESRが低減された電気二重層コンデンサおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 セパレータ1と、セパレータ1を介して対向配置された一対の分極性電極2と、セパレータ1および分極性電極2を側面から保持するガスケット3と、分極性電極2の外側表面に接するように配設された一対の集電体4とを具備し、集電体4が銅箔5と導電性樹脂液を銅箔5の表面に塗工することによって形成された導電性塗膜6とを有する積層体である電気二重層コンデンサ、およびこの電気二重層コンデンサを製造するに際し、導電性樹脂液を銅箔5の表面に塗工して、銅箔5表面に導電性塗膜6が形成された集電体4を作製する電気二重層コンデンサの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 セバレータと、セバレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セバレータおよび分極性電極を側面から保持するガスケットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備し、前記集電体が、銅箔と、導電材が含有された導電性樹脂液を前記銅箔の少なくとも一方の表面に塗工することによって形成された導電性塗膜とを有する積層体であることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項2】 前記集電体の導電性塗膜側の表面が、前記分極性電極に接していることを特徴とする請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項3】 前記導電性樹脂液に用いられる樹脂が、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体（SEBS）またはエチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー（EPDM）であることを特徴とする請求項1または請求項2記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項4】 前記導電材が、グラファイトまたはカーボンであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項5】 セバレータと、セバレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セバレータおよび分極性電極を側面から保持するガスケットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備してなる電気二重層コンデンサを製造するに際し、導電材が含有された導電性樹脂液を銅箔の少なくとも一方の表面に塗工して、銅箔表面に導電性塗膜が形成された集電体を作製することを特徴とする電気二重層コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解液のドライアップおよびESR（Equivalent Series of Resistance、等価直列抵抗）が低減された電気二重層コンデンサおよびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサは、小型で、大容量の充電が可能なコンデンサであり、これまで主にメモリ等のバックアップに用いられてきた。また、近年では、自動車関係や電子機器関係などの大電流を必要とする用途への展開を目指して、電気二重層コンデンサの性能、特にESRの低減に関する研究開発が活発に行われている。

【0003】図2は、従来の電気二重層コンデンサの一例を示す側断面図である。この電気二重層コンデンサは、非電子伝導性であり、かつイオン透過性を有する多孔性フィルムからなるセバレータ11と、このセバレータ11を介して対向配置され、粉末活性炭や活性炭繊維、またはこれらの活性炭をテフロンやフェノール系樹

脂などのバインダーにより固形化したものに、電解液を内部に染み込ませたものからなる分極性電極12と、セバレータ11と分極性電極12を側面から保持するガスケット13と、分極性電極12のセバレータ11に接していない側の表面に接するように配置され、カーボン粉末等により導電性を付与された導電性樹脂からなる一対の集電体14とから概略構成されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】近年、電子機器の分野では、機器の小型化が進んでいるため、それに伴い電気二重層コンデンサにも薄型のものが要求されるようになってきている。しかしながら、電気二重層コンデンサの形状を薄くするために集電体14を薄くしてしまうと、集電体14のガス透過性が大きくなる。そのため、電解液のドライアップにより、電気二重層コンデンサの容量の低下、ESRの増大という問題が生じる。

【0005】また、電気二重層コンデンサを大電流を必要とする用途で使用する場合、電気二重層コンデンサから大電流を流すためには、ESRをできるだけ減少させ、ESRによる電圧降下を低減する必要がある。しかしながら、従来の電気二重層コンデンサは、集電体14と分極性電極12との界面における密着性が不十分であり、接触抵抗が大きいため、ESRが大きくなるという問題を有していた。

【0006】集電体14と分極性電極12との界面における密着性の問題を解決する目的で、分極性電極12との密着性の優れた導電性ブチルゴムを集電体として用いた電気二重層コンデンサが、特開平7-335494号公報に開示されている。また、この特開平7-335494号公報には、ESRをさらに低減させる目的で、アルミニウム等の金属シート上に導電性ブチルゴムをラミネートした金属ラミネートシートを集電体として用いた電気二重層コンデンサも開示されている。

【0007】しかしながら、この電気二重層コンデンサに用いられている金属ラミネートシートは、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとの界面における密着性が不十分であるため、接触抵抗が大きく、特に、集電体とガスケットとを圧着する時の加熱によって、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとの界面で剥離が生じやすいため、接触抵抗がさらに大きくなるという問題があった。また、図3に示すように、導電性ブチルゴムシート15の表面付近にあるカーボン粒子等の導電材16は、ラミネート時のような高温加熱によって導電性ブチルゴムシート15内部に移動しやすく、そのため導電性ブチルゴムシート15の導電性が低下し、ESRが大きくなるおそれがあった。

【0008】このように、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとからなる金属ラミネートシートは、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとの界面における接触抵抗が大きく、また、アルミニウムシート上に導電性ブ

チルゴムをラミネートする時の高温加熱によって、導電性ブチルゴムの導電性が低下しやすい。そのため、この金属ラミネートシートを集電体として用いた場合、ESRの小さな電気二重層コンデンサを安定して得ることが困難であるという問題を有していた。

【0009】また、この電気二重層コンデンサは、アルミニウムシートによる電解液のドライアップの低減効果もある程度期待されるが、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとの界面における密着性が不十分なため、アルミニウムシートと導電性ブチルゴムとの界面から電解液がドライアップしてしまい、十分な電解液のドライアップの低減効果を得ることはできなかった。

【0010】よって、本発明の目的は、電解液のドライアップおよびESRが低減された電気二重層コンデンサおよびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属箔と導電性樹脂との密着性、および導電性樹脂の金属箔への積層方法について鋭意検討した結果、金属箔として銅箔を用いることによって、導電材を含む導電性樹脂との密着性が向上すること、および導電性樹脂を銅箔上に塗工して導電性塗膜を形成することによって、導電性樹脂の導電性が低下しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明の電気二重層コンデンサは、セバレータと、セバレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セバレータおよび分極性電極を側面から保持するガスケットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備し、前記集電体が、銅箔と、導電材が含有された導電性樹脂液を前記銅箔の少なくとも一方の表面に塗工することによって形成された導電性塗膜とを有する積層体であることを特徴とする。また、前記集電体の導電性塗膜側の表面は、前記分極性電極に接していることが好ましい。また、前記導電性樹脂液に用いられる樹脂は、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)またはエチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー(EPDM)であることが好ましい。また、前記導電材は、グラファイトまたはカーボンであることが好ましい。

【0013】また、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、セバレータと、セバレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セバレータおよび分極性電極を側面から保持するガスケットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備してなる電気二重層コンデンサを製造するに際し、導電材が含有された導電性樹脂液を銅箔の少なくとも一方の表面に塗工して、銅箔表面に導電性塗膜が形成された集電体を作製することの特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を用いて本発明を詳細に説明する。図1は、本発明の電気二重層コンデンサの一例を示す概略断面図である。この電気二重層コンデンサは、セバレータ1と、このセバレータ1を挟んで形成された一対の分極性電極2と、セバレータ1と分極性電極2を側面から保持するガスケット3と、分極性電極2の外側表面に形成された一対の集電体4とから概略構成されている。この電解コンデンサにおいて集電体4は、銅箔5と、導電材が含有された導電性樹脂液を前記銅箔5の表面に塗工することによって形成された導電性塗膜6とからなる積層体であることを特徴とする。また、前記集電体4は、その導電性塗膜6側の表面が前記分極性電極2に接するように配設されている。

【0015】前記セバレータ1としては、非電子伝導性で、かつイオン透過性を持った多孔性フィルムが用いられるが、特にこれに限定されるものではない。このような多孔性フィルムとしては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいはガラス繊維などを素材としたシート状のものが挙げられる。前記分極性電極2としては、導電性があり、電解液に対して安定で、かつ大きな表面積を有するものが好ましく、例えば、粉末状活性炭、繊維状活性炭、これらの活性炭をテフロン、フェノール系樹脂などのバインダーにより固形化した固形状分極性電極に、電解液を染み込ませたものが用いられる。電解液としては、硫酸や水酸化カリウム等を水に溶解させた水溶液系電解液、プロピレンカーボネート等の有機溶媒に電解質として4級アンモニウム塩を溶解させた有機系電解液が用いられる。前記ガスケット3は、電気二重層コンデンサの形状を維持し、電解液の漏れを防ぐと共に、上下の集電体4同士の接触による短絡を防ぐものである。ガスケット3の材質としては、例えば、ABS、ブチルゴム、ポリオレフィン系樹脂などの樹脂材料が用いられる。

【0016】本発明において、集電体4の金属箔の材質としては、アルミニウムなどの他の金属に比べ、カーボン粒子等の導電材が含まれた導電性樹脂との密着性に優れている銅が用いられる。また、銅はインピーダンスの点でもアルミニウムなどの他の金属より有利である。

【0017】前記導電性樹脂液に用いられる樹脂としては、溶剤に溶解し、かつ塗膜形成能があるものであれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)、エチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー(EPDM)などが挙げられる。中でも、銅箔5との密着性が優れる点で、SEBSおよびEPDMが好適に用いられる。

【0018】また、前記導電材としては、電気二重層コンデンサに用いられるものであれば特に限定はされないが、低抵抗化、造膜性、化学的安定性の点で、グラファ

イトまたはカーボンが好適に用いられる。また、導電材は、導電性塗膜6中に40～80重量%含有されていることが好ましい。前記導電性樹脂液に用いられる溶剤は、前記樹脂を溶解するものであればよく、特に限定はされない。例えば、樹脂としてSEBSを用いる場合、溶剤としては、トルエンが好適である。

【0019】次に、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法について説明する。まず、導電材が含有された導電性樹脂液を銅箔5の表面に塗布、乾燥して、銅箔5表面に導電性塗膜6が形成された集電体4を作製する。ついで、この集電体4の導電性塗膜6側の表面とガスケット3の一方の開口端面とを接着し、ガスケット3内部に電解液を含む分極性電極2を充填して、第1の電極充填シートを得る。また、これと同様にして、第2の電極充填シートを得る。第1の電極充填シートの分極性電極2の露出面をセパレータ1で覆うようにして封止し、第1の電極充填シートと第2の電極充填シートとを、分極性電極2同士がセパレータ1を介して対向するように合体させて、合体シートを得る。ついで、合体シートに圧力を加えながら加熱し、第1の電極充填シートのガスケット3と集電体4、第2の電極充填シートのガスケット3と集電体4、第1の電極充填シートのガスケット3と第2の電極充填シートのガスケット3を圧着させることにより電気二重層コンデンサを得る。

【0020】導電性樹脂液を銅箔5上に塗工する際の塗工方法としては、スプレー方式、ドクターブレード方式などが挙げられる。なお、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法は、導電性樹脂液を銅箔の表面に塗工して集電体を作製する工程が含まれていればよく、上述の方法に限定されるものではない。

【0021】このような電気二重層コンデンサにあっては、金属箔として銅箔5を用いるので、導電材を含む導電性塗膜6との密着性に優れ、銅箔5と導電性塗膜6との界面における接触抵抗を低減することができ、電気二重層コンデンサのESRを低減することができる。また、集電体4に非ガス透過性の銅箔5が設けられ、かつ銅箔5と導電性塗膜6との密着性が優れているので、集電体4の表面からの電解液のドライアップ、および銅箔5と導電性塗膜6との界面から電解液のドライアップがほとんど起こらない。そのため、電解液のドライアップによる電気二重層コンデンサの容量の低下およびESRの増大がほとんどなく、また、電気二重層コンデンサの薄型化が可能となる。

【0022】また、前記集電体4は、その導電性塗膜6側の表面が前記分極性電極2に接するように配設されているので、集電体4と分極性電極2との密着性がよく、集電体4と分極性電極2との界面における接触抵抗を低減することができ、電気二重層コンデンサのESRを低減することができる。さらに、銅箔5上に塗工によって導電性塗膜6を形成しているため、導電性塗膜6がラミ

ネート時のような高温で加熱されることがなく、導電性塗膜6の表面付近にある導電材が導電性塗膜6内部に移動することがない。そのため、導電性塗膜6の導電性が低下せず、電気二重層コンデンサのESRの増大が起こらない。

【0023】

【実施例】以下、実施例を示す。本実施例における評価方法は以下の通りである。

(密着性の評価) 金属箔上に導電性樹脂液をドクターブレード方式により塗布し、120℃で5分間乾燥させて、厚さ20μmの導電性塗膜が形成されたサンプルを得た。このサンプルについてJIS H 8504-1998(引きはがし試験方法)に基づいて密着性の評価を行った。具体的には、金属箔表面の一边25mmのエリア中に、一边4.6mmの正方形の導電性塗膜を、0.5mm間隔で、縦横5列ずつ、合計25個形成し、この導電性塗膜上に粘着テープ(JIS Z 1522)を貼り、ついで粘着テープを引きはがして、金属箔から剥離した導電性塗膜の数を測定した。

【0024】(ESR測定)

測定周波数: 1kHz、電圧: 10mVrmsの交流を電気二重層コンデンサに印加して、インピーダンスの実部を算出して求めた。

(容量測定) 電気二重層コンデンサに0.8Vの電圧を30分間印加して充電した後、10mAの定電流放電を行い、放電過程における単位時間(t)当たりのコンデンサ端子間の電圧変化($\Delta V/\Delta t$)から下記式(1)より算出した。

$$C = i \times (\Delta t / \Delta V) \quad [i = 10 \text{ mA}] \quad \dots (1)$$

【0025】[実施例1]

(密着性評価用サンプルの作製) SEBS100重量部をトルエン300重量部に溶解させ、この溶液にカーボン粒子50重量部を添加し、導電性樹脂液を得た。厚さ50μm銅箔の表面に導電性樹脂液をドクターブレード方式により塗布し、120℃で5分間乾燥させて、密着性評価用のサンプルを得た。このサンプルを5つ用意し、それぞれについて密着性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0026】(電気二重層コンデンサの製造) 厚さ50μm銅箔5の表面全体に前記導電性樹脂液をドクターブレード方式により塗布し、120℃で5分間乾燥させて、銅箔5表面に厚さ20μmの導電性塗膜6が形成された集電体4を得た。また、粉末状活性炭60重量%と硫酸水溶液40重量%を混合して、活性炭ペーストを調製した。ついで、集電体4の導電性塗膜6側の表面とガスケット3の一方の開口端面とを貼り合わせた。このガスケット3内部に、前記活性炭ペーストを充填して分極性電極2とし、第1の電極充填シートを得た。また、これと同様にして、第2の電極充填シートを得た。

【0027】第1の電極充填シートの分極性電極2の露

出面を多孔性のポリプロピレンからなるセパレータ1で覆うようにして封止し、第1の電極充填シートと第2の電極充填シートとを、分極性電極2同士がセパレータ1を介して対向するように合体させて、合体シートを得た。ついで、この合体シートに7 kg/cm²の圧力を加えながら125℃に加熱し、第1の電極充填シートのカセット3と集電体4、第2の電極充填シートのカセット3と集電体4、第1の電極充填シートのカセット3と第2の電極充填シートのカセット3を圧着させることにより電気二重層コンデンサを得た。

【0028】この電気二重層コンデンサのESRを測定した。結果を表2に示す。また、高温負荷試験(85℃の条件下で、500時間、0.8Vの負荷を加える)を行い、試験後のESRおよび容量を測定して、ESRおよび容量の変化率を求めた。結果を表2に示す。

【0029】[実施例2] SEBSの代わりにEPDMを用いた以外は、実施例1と同様に密着性の評価を行った。結果を表1に示す。また、SEBSの代わりにEPDMを用いた以外は、実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0030】[比較例1] 銅箔の代わりに厚さ50μmのアルミニウム箔を用いた以外は、実施例と同様に密着性の評価を行った。結果を表1に示す。また、銅箔の代わりに厚さ50μmのアルミニウム箔を用いた以外は、実施例と同様にして電気二重層コンデンサを製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0031】[比較例2] 集電体として、カーボン粒子が50重量%含有された厚さ100μmの導電性ブチルゴムシートを用いた以外は、実施例1と同様にして電気二重層コンデンサを製造し、評価を行った。結果を表2に示す。

【0032】

【表1】

サンプル	実施例1	実施例2	比較例1
	剥離数/25	剥離数/25	剥離数/25
1	4	5	7
2	2	3	6
3	5	1	7
4	4	2	8
5	3	6	5
平均	3.6	3.4	6.6

【0033】

【表2】

	高温負荷前 初期ESR (mΩ)	高温負荷後 ESR変化率 (倍)	高温負荷後 容量変化率 (%)
実施例1	4.8	1.1	-1
実施例2	4.6	1.1	-2
比較例1	8.6	1.6	-6
比較例2	5.0	3.0	-15

【0034】表1の結果より、銅箔とアルミニウム箔とでは、銅箔の方が導電性塗膜との密着性が優れていることがわかる。また、表2の結果から、アルミニウム箔と導電性塗膜とからなる集電体を用いた電気二重層コンデンサは、銅箔と導電性塗膜とからなる集電体を用いたものよりも初期のESRははるかに大きく、高温負荷後のESRおよび容量の変化率も大きいことがわかる。これは、アルミニウム箔と導電性塗膜との密着性が不十分のため、これらの界面での接触抵抗が大きくなり、また、これらの界面からのドライアップが起きているためである。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電気二重層コンデンサは、セパレータと、セパレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セパレータおよび分極性電極を側面から保持するカセットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備し、前記集電体が、銅箔と、導電材が含有された導電性樹脂液を前記銅箔の少なくとも一方の表面に塗工することによって形成された導電性塗膜とを有する積層体であるので、電解液のドライアップおよびESRを低減することができる。また、前記集電体の導電性塗膜側の面が前記分極性電極に接しているため、集電体と分極性電極との密着性がよく、集電体と分極性電極との界面における接触抵抗を低減することができ、電気二重層コンデンサのESRを低減することができる。また、前記導電性樹脂液に用いられる樹脂が、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体(SEBS)またはエチレン-プロピレン-ジエンモノマーエラストマー(EPDM)であれば、さらにESRを低減することができる。また、前記導電材が、グラファイトまたはカーボンであれば、化学的な安定性に優れているので、長期にわたって導電性塗膜の抵抗を増大させることなく維持できる。

【0036】また、本発明の電気二重層コンデンサの製造方法にあっては、セパレータと、セパレータを介して対向配置された一対の分極性電極と、セパレータおよび分極性電極を側面から保持するカセットと、分極性電極の外側表面に接するように配設された一対の集電体とを具備してなる電気二重層コンデンサを製造するに際し、導電材が含有された導電性樹脂液を銅箔の少なくとも一方の表面に塗工して、銅箔表面に導電性塗膜が形成された集電体を作製するので、電解液のドライアップお

よびESRが低減された電気二重層コンデンサを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の電気二重層コンデンサの一例を示す側断面図である。

【図2】 従来の電気二重層コンデンサの一例を示す側*

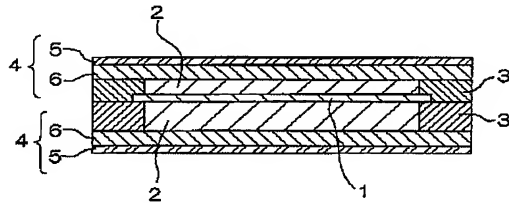
*断面図である。

【図3】 導電性ブチルゴムシートにおける導電材の加熱による移動を示した模式図である。

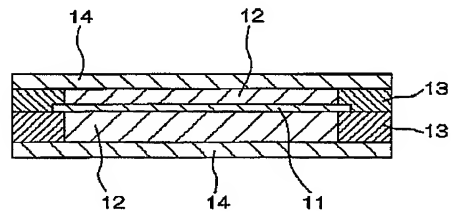
【符号の説明】

1…セパレータ、2…分極性電極、3…ガスケット、4…集電体、5…銅箔、6…導電性塗膜

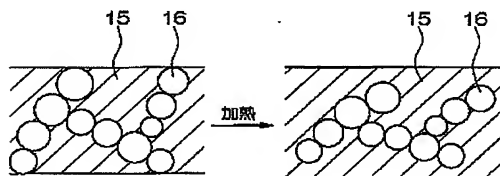
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 三村 和矢
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 安田 尚史
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内